



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07225302 A**(43) Date of publication of application: **22.08.95**

(51) Int. Cl. **G02B 1/11**  
**B05D 5/06**  
**B05D 7/04**  
**B32B 27/20**  
**C08J 7/04**

(21) Application number: **06230801**(22) Date of filing: **31.08.94**

(30) Priority: **02.12.93 JP 05338941**  
**02.12.93 JP 05338942**

(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA NORINAGA**  
**YAMADA YASUSHI**  
**TAKEMATSU KIYOTAKA**  
**YOSHIHARA TOSHIO**  
**YAMASHITA NATSUKO**  
**SUZUKI HIROKO**  
**OKA MOTOHIRO**

(54) **TRANSPARENT FUNCTIONAL FILM  
 CONTAINING FUNCTIONAL SUPERFINE  
 PARTICLE, TRANSPARENT FUNCTIONAL FILM  
 AND ITS PRODUCTION**

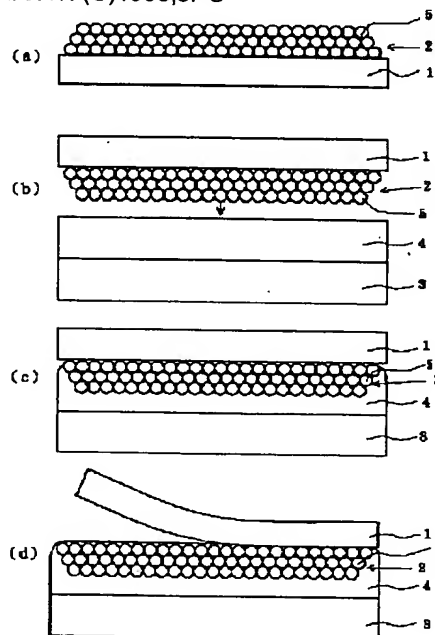
## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a transparent functional film which is a transparent functional film having a hard coating layer on a transparent plastic base material, exhibits the function of functional superfine particles by arranging the functional superfine particles so as to deviate extremely at a high density and has an excellent adhesion property of the hard coating layer and the functional superfine particle layer and an antireflection film and a process for producing these films.

**CONSTITUTION:** The functional superfine particle layer 2 is formed on a release film 1. On the other hand, a resin compsn. for the hard coating layer is applied on the transparent plastic base material film 3 and both are laminated by pressurized contact to embed a part of the functional superfine particles 5 into the resin compsn. for the hard coating layer. This release film 1 is peeled after the laminated matter is cured. The functional superfine particle layer 2 of the resulted transparent functional film is partly embedded and fixed into the hard coating layer 4 and the functional superfine particles 5 deviate extremely from the surface of the hard coating layer 4 to the inside. The

transparent functional film exposed with a part of the functional superfine particles 5 is obtd. if the release film 1 formed with the functional superfine particle layer 2 is subjected to pressurized contact while the hard coating layer 4 is in the dry state to touch.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-225302

(43)公開日 平成7年(1995)8月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/11				
B 0 5 D 5/06	B	7717-4D		
7/04		7717-4D		
B 3 2 B 27/20	Z	8413-4F		

G 0 2 B 1/ 10

A

審査請求 未請求 請求項の数43 F D (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-230801	(71)出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22)出願日	平成6年(1994)8月31日	(72)発明者	中村 典永 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平5-338941	(72)発明者	山田 泰 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(32)優先日	平5(1993)12月2日	(72)発明者	竹松 清隆 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 光来出 良彦
(31)優先権主張番号	特願平5-338942		
(32)優先日	平5(1993)12月2日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

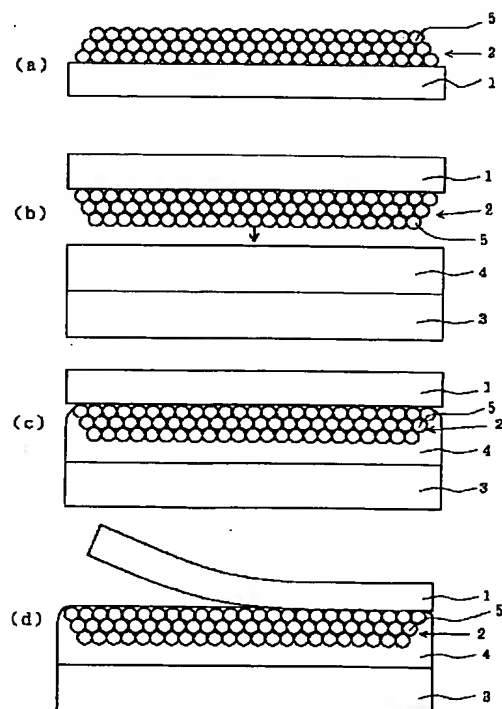
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 機能性超微粒子を含む透明機能性膜、透明機能性フィルム及びその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 透明プラスチック基材フィルム上にハードコート層を有する透明機能性フィルムにおいて、機能性超微粒子を高密度に極在化させて配置して機能性超微粒子の機能を発揮させ、しかもハードコート層と機能性超微粒子層との密着性が優れた透明機能性フィルム、及び反射防止フィルム、それらの製造方法を提供する。

【構成】 離型フィルム1上に機能性超微粒子層2を形成し、一方、透明プラスチック基材フィルム3上にハードコート層用樹脂組成物を塗工し、両者を圧着してラミネートして、機能性超微粒子5の一部をハードコート層用樹脂組成物中に埋没させ、ラミネート物を硬化させた後、離型フィルム1を剥離する。得られた透明機能性フィルムは、機能性超微粒子層2の一部がハードコート層4内に埋没固定されており、機能性超微粒子5はハードコート層4の表面から内部にかけて極在化している。なお、上記ハードコート層4が指触乾燥状態のときに機能性超微粒子層2が形成されている離型フィルム1を圧着した場合には、機能性超微粒子5の一部が露出したものが得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 機能性超微粒子が空気層との界面からハードコート層の内部にかけて極在化して固定されていることを特徴とする透明機能性膜。

【請求項 2】 機能性超微粒子が空気層との界面からハードコート層の内部にかけて極在化して固定され、且つ空気層と接している機能性超微粒子にハードコート層用樹脂の薄膜が存在せず機能性超微粒子の一部がハードコート層から露出していることを特徴とする透明機能性膜。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の透明機能性膜の表面が微細な凹凸状となっていることを特徴とする透明機能性膜。

【請求項 4】 前記ハードコート層が膜厚 0.5  $\mu$ m 以上の樹脂層からなることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の透明機能性膜。

【請求項 5】 前記ハードコート層が電離放射線硬化型樹脂を主たる成分としていることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の透明機能性膜。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の透明機能性膜が、透明プラスチック基材フィルム上に形成されていることを特徴とする透明機能性フィルム。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の透明機能性膜が、他の層を介して、透明プラスチック基材フィルム上に形成されていることを特徴とする透明機能性フィルム。

【請求項 8】 (1) 空気層との界面からハードコート層の内部にかけて低屈折率超微粒子が極在化して固定されているハードコート層が、

(2) 透明プラスチック基材フィルム上に固定され、

(3) 前記ハードコート層の屈折率は、前記低屈折率超微粒子の屈折率よりも高く、かつ前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高いことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 9】 (1) 空気層との界面からハードコート層の内部にかけて低屈折率超微粒子が極在化して固定され且つ該低屈折率超微粒子の一部が該ハードコート層の表面から露出してなるハードコート層が、

(2) 透明プラスチック基材フィルム上に固定され、

(3) 前記ハードコート層の屈折率は、前記低屈折率超微粒子の屈折率よりも高く、かつ前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高いことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 10】 (1) ハードコート層の表面から内部にかけて高屈折率超微粒子が極在化して固定されているハードコート層が、

(2) 該ハードコート層の裏面において透明プラスチック基材フィルム上に固定され、

(3) 前記高屈折率超微粒子が極在化している前記ハードコート層の表面上に、さらに低屈折率層が形成されて

おり、

(4) 前記ハードコート層の屈折率は、前記高屈折率超微粒子の屈折率を越えない範囲で前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高いことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 11】 (1) ハードコート層の表面から内部にかけて高屈折率超微粒子が極在化して固定され且つ該高屈折率超微粒子の一部が該ハードコート層の表面から露出してなるハードコート層が、

10 (2) 透明プラスチック基材フィルム上に固定され、

(3) 前記高屈折率超微粒子が極在化し、且つ該高屈折率超微粒子の一部が該ハードコート層の表面から露出している方の前記ハードコート層の表面上に、さらに低屈折率層が形成されており、

(4) 前記ハードコート層の屈折率は、前記高屈折率超微粒子の屈折率を越えない範囲で前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高いことを特徴とする反射防止フィルム。

20 【請求項 12】 請求項 8、9、10 又は 11 記載の反射防止フィルムの表面が微細な凹凸状となっていることを特徴とする請求項 8、9、10 及び 11 記載の反射防止フィルム。

【請求項 13】 前記ハードコート層が膜厚 0.5  $\mu$ m 以上の樹脂層からなることを特徴とする請求項 8、9、10、11 又は 12 記載の反射防止フィルム。

【請求項 14】 前記ハードコート層が電離放射線硬化型樹脂を主たる成分としていることを特徴とする請求項 8、9、10、11、12 又は 13 記載の反射防止フィルム。

30 【請求項 15】 前記ハードコート層と前記透明プラスチック基材フィルムの間に、他の層が介していることを特徴とする請求項 8、9、10、11、12、13 又は 14 記載の反射防止フィルム。

【請求項 16】 (1) 離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、

(2) 一方、透明プラスチック基材フィルム上にハードコート層用樹脂組成物を塗工し、

(3) 前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤で希釈されている場合には溶剤乾燥した後に、前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤を含有していない場合にはそのまま、前記工程で得られた離型フィルムの機能性超微粒子層側の面と、前記工程で得られた透明プラスチック基材フィルムのハードコート層用樹脂組成物側の面を圧着してラミネートして、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂組成物中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、

(4) 前記工程で得られたラミネート物をフルキュアさせた後、離型フィルムを剥離して機能性超微粒子層を透明プラスチック基材フィルム側に転写することを特徴とする透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項 1 7】 (1) 離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、

(2) 一方、透明プラスチック基材フィルム上にハードコート層用樹脂組成物を塗工し、

(3) 前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤で希釈されている場合には溶剤乾燥した後に、前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤を含有していない場合にはそのまま、前記工程で得られた離型フィルムの機能性超微粒子層側の面と、前記工程で得られた透明プラスチック基材フィルムのハードコート層用樹脂組成物側の面を圧着してラミネートして、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂組成物中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、

(4) 前記工程で得られたラミネート物をハーフキュアさせた後、離型フィルムを剥離して機能性超微粒子層を前記透明プラスチック基材フィルム側に転写し、

(5) ハーフキュアされた前記ハードコート層上に他の機能性膜を形成し、

(6) 次いで、フルキュアさせることを特徴とする透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項 1 8】 (1) 離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、

(2) 該機能性超微粒子層上に、ハードコート層用樹脂組成物を機能性超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、フルキュアさせてハードコート層を形成し、

(3) 該ハードコート層が形成された離型フィルムのハードコート層側を内側にし、接着剤層を介して、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、

(4) 前記工程で得られたラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写することを特徴とする透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項 1 9】 (1) 離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、

(2) 該機能性超微粒子層上に、ハードコート層用樹脂組成物を機能性超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、ハーフキュアさせてハードコート層を形成し、

(3) 該ハードコート層が形成された離型フィルムのハードコート層側を内側にし、接着剤層を介して、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、

(4) 前記工程で得られたラミネート物から前記離型フィルムを剥離して前記ハードコート層を前記透明プラスチック基材フィルム側に転写し、

(5) ハーフキュアされた前記ハードコート層上に他の機能性膜を形成し、

(6) 前記ハードコート層をフルキュアさせることを

特徴とする透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項 2 0】 (1) 離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、

(2) 該機能性超微粒子層上に、ハードコート層用樹脂組成物を機能性超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、

(3) 該ハードコート層用樹脂組成物が塗工された離型フィルムの該ハードコート層用樹脂組成物の側を内側にし、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、フルキュアさせてハードコート層を形成し、

(4) 前記工程で得られたラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写することを特徴とする透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項 2 1】 (1) 離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、

(2) 該機能性超微粒子層上に、ハードコート層用樹脂組成物を機能性超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、

(3) 該ハードコート層用樹脂組成物が塗工された離型フィルムの該ハードコート層用樹脂組成物の側を内側にし、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、ハーフキュアさせてハードコート層を形成し、

(4) 前記工程で得られたハーフキュアラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、

(5) ハーフキュアされた前記ハードコート層上に他の機能性膜を形成し、

(6) 前記ハードコート層をフルキュアさせることを特徴とする透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項 2 2】 前記、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させる方法は、ハードコート層用樹脂の粘度、該樹脂の種類、該樹脂の表面張力、機能性超微粒子の粒径、該超微粒子の充填率、ハードコート層用樹脂と機能性超微粒子との濡れ性によって制御されるものであることを特徴とする請求項 1 6、1 7、1 8、1 9、2 0 又は 2 1 記載の透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項 2 3】 前記ハードコート層用樹脂組成物が、電離放射線硬化型樹脂を主たる成分とすることを特徴とする請求項 1 6、1 7、1 8、1 9、2 0、2 1 又は 2 2 記載の透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項 2 4】 前記ハードコート層用樹脂組成物が、塗工時に指触乾燥状態の樹脂であることを特徴とする請求項 1 6、1 7、1 8、1 9、2 0、2 1、2 2 又は 2 3 記載の透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項 2 5】 前記ハードコート層用樹脂組成物が、電離放射線硬化型樹脂を主たる成分とし且つ熱硬化性樹

脂を含有していることを特徴とする請求項16、17、18、19、20、21、22、23又は24記載の透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項26】 前記離型フィルム上に形成された機能性超微粒子層が、機能性超微粒子がそのバインダー樹脂に完全に埋没されない程度の量のバインダー樹脂を含有していることを特徴とする請求項16、17、18、19、20、21、22、23、24又は25記載の透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項27】 前記機能性超微粒子は、カップリング剤によりその表面に疎水性が付与されていることを特徴とする請求項16、17、18、19、20、21、22、23、24、25又は26記載の透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項28】 前記離型フィルムは、その表面に微細な凹凸が形成されていることを特徴とする請求項16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26又は27記載の透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項29】 (1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、

(2) 一方、透明プラスチック基材フィルム上に、前記高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を塗工し、

(3) 前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤で希釈されている場合には溶剤乾燥した後に、前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤を含有していない場合にはそのまま、前記工程で得られた離型フィルムの高屈折率超微粒子層側の面と、前記工程で得られた透明プラスチック基材フィルムのハードコート層用樹脂組成物側の面を圧着してラミネートして、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂組成物中に埋没させるか又は高屈折率超微粒子層の一部を埋没させ、

(4) 前記工程で得られたラミネート物をフルキュアーさせてハードコート層を形成した後、離型フィルムを剥離して高屈折率超微粒子層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、

(5) 次いで、前記ハードコート層上に低屈折率層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項30】 (1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、

(2) 一方、透明プラスチック基材フィルム上に、前記高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を塗工し、

(3) 前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤で希釈されている場合には溶剤乾燥した後に、前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤を含有していない場合にはそのまま、前記工程で得られた離型フィルムの高屈折率超微

粒子層側の面と、前記工程で得られた透明プラスチック基材フィルムのハードコート層用樹脂組成物側の面を圧着してラミネートして、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂組成物中に埋没させるか又は高屈折率超微粒子層の一部を埋没させ、

(4) 前記工程で得られたラミネート物をハーフキュアーさせてハードコート層を形成した後、離型フィルムを剥離して高屈折率超微粒子層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、

(5) ハーフキュアーされた前記ハードコート層上に、低屈折率層を形成し、

(6) 次いで、前記ハードコート層をフルキュアーさせることを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項31】 (1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、

(2) 該高屈折率超微粒子層上に、高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で後記する透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を高屈折率超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は高屈折率超微粒子層の一部を埋没させ、フルキュアーさせてハードコート層を形成し、

(3) 該ハードコート層が形成された離型フィルムのハードコート層側を内側にし、接着剤層を介して、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、

(4) 前記工程で得られたラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、

(5) 次いで、前記ハードコート層上に低屈折率層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項32】 (1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、

(2) 該高屈折率超微粒子層上に、高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で後記する透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を高屈折率超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は高屈折率超微粒子層の一部を埋没させ、ハーフキュアーさせてハードコート層を形成し、

(3) 該ハードコート層が形成された離型フィルムのハードコート層側を内側にし、接着剤層を介して、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、

(4) 前記工程で得られたラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、

(5) ハーフキュアーされた前記ハードコート層上に低屈折率層を形成し、

(6) 前記ハードコート層をフルキュアーさせることを

特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 33】 (1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、

(2) 該高屈折率超微粒子層上に、高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で後記する透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を高屈折率超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は高屈折率超微粒子層の一部を埋没させ、

(3) 該ハードコート層用樹脂組成物が塗工された前記離型フィルムのハードコート層用樹脂組成物の側を内側にして透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、フルキュアーさせてハードコート層を形成し、

(4) 前記工程で得られたラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、

(5) 次いで、前記ハードコート層上に低屈折率層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 34】 (1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、

(2) 該高屈折率超微粒子層上に、高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で後記する透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を高屈折率超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は高屈折率超微粒子層の一部を埋没させ、

(3) 該ハードコート層用樹脂組成物が塗工された前記離型フィルムのハードコート層用樹脂組成物の側を内側にして透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、

ハーフキュアーさせてハードコート層を形成し、

(4) 前記工程で得られたハーフキュアーラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、

(5) ハーフキュアーされた前記ハードコート層上に低屈折率層を形成し、

(6) 前記ハードコート層をフルキュアーさせることを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 35】 前記、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は高屈折率超微粒子層の一部を埋没させる方法は、ハードコート層用樹脂の粘度、該樹脂の種類、該樹脂の表面張力、高屈折率超微粒子の粒径、高屈折率超微粒子の充填率、ハードコート層用樹脂と高屈折率超微粒子との濡れ性によって制御されるものであることを特徴とする請求項 29、30、31、32、33 又は 34 記載の透明機能性フィルムの製造方法。

【請求項 36】 前記ハードコート層用樹脂組成物が、電離放射線硬化型樹脂を主たる成分とすることを特徴と

する請求項 29、30、31、32、33、34 又は 35 記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 37】 前記ハードコート層用樹脂組成物が、塗工時に指触乾燥状態の樹脂であることを特徴とする請求項 29、30、31、32、33、34、35 又は 36 記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 38】 前記ハードコート層用樹脂組成物が、電離放射線硬化型樹脂を主たる成分とし且つ熱硬化性樹脂を含有していることを特徴とする請求項 29、30、31、32、33、34、35、36 又は 37 記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 39】 前記離型フィルム上に形成された高屈折率超微粒子層が、高屈折率超微粒子がそのバインダー樹脂に完全に埋没されない程度の量のバインダー樹脂を含有していることを特徴とする請求項 29、30、31、32、33、34、35、36、37 又は 38 記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 40】 前記高屈折率超微粒子は、その表面がカップリング剤により疎水性が付与されている請求項 29、30、31、32、33、34、35、36、37、38 又は 39 記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 41】 前記離型フィルムは、その表面に微細な凹凸が形成されている請求項 29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39 又は 40 記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 42】 前記低屈折率層は、塗布によって形成されたものである請求項 29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40 又は 41 記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 43】 前記低屈折率層は、気相法によって形成されたものである請求項 29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40 又は 41 記載の反射防止フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線遮断効果、帯電防止効果、反射防止効果等の各種機能を有する機能性超微粒子を塗膜中に、特に、空気と接する或いは近い層の表面に、機能性超微粒子を極在化させることにより、機能性超微粒子の持つ機能を発現する透明機能性膜、透明機能性フィルム及びその製造方法に関する。さらに本発明は、前記透明機能性フィルムが反射防止機能を持つ反射防止フィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、紫外線遮断効果、帯電防止効果、反射防止効果等の特定の性質を有する機能性超微粒子が分散された透明樹脂組成物を透明プラスチック基材フィルムに塗布して機能性塗膜を形成することにより、紫外線遮断性、帯電防止性又は反射防止性等の機能が付与された透明機能性フィルムを製造することが知られてい

る。

【0003】また、このような透明機能性フィルムに、さらに耐擦傷性、耐薬品性等の性質を付与するために、透明プラスチック基材フィルム上に、中間層として、例えば、電離放射線硬化型樹脂等によるハードコート層を形成し、その上に機能性超微粒子を分散した透明樹脂組成物を塗布することによりハード性が付与された透明機能性フィルムを製造することが知られている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記の機能性超微粒子を含有した透明機能性フィルムは、その製法上、機能性超微粒子がその透明機能性膜中に分散して存在している。その機能性超微粒子の機能をさらに強化するためには、その膜中に機能性超微粒子を多く存在させればよいが、そのために樹脂中に分散する機能性超微粒子の混入率を高くしなければならず、そうすれば成膜が困難になってしまうという問題があった。また、電離放射線硬化型樹脂等のハードコート層を有する透明機能性フィルムにおいては、そのハードコート層と透明機能性膜との密着が十分ではなく、透明機能性膜が剥離しやすい等の問題があった。

【0005】そこで本発明は、透明機能性膜、透明機能性フィルム及び反射防止フィルムを製造するのに、機能性超微粒子をハードコート層中に高密度に極在化させて、機能性超微粒子層として配置することにより、機能性超微粒子の機能を発揮させることができ、しかもハードコート層と機能性超微粒子との密着性に優れた透明機能性膜、透明機能性フィルム、反射防止フィルム及びそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】さらに本発明は透明機能性フィルムが反射防止機能を持つ反射防止フィルム及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

透明機能性膜及び透明機能性フィルム：前記した問題点を解決するために、本発明の一番目の透明機能性膜は、機能性超微粒子が空気層との界面からハードコート層の内部にかけて極在化して固定されている透明機能性膜であることを特徴とする。

【0008】また、本発明の二番目の透明機能性膜は、機能性超微粒子が空気層との界面からハードコート層の内部にかけて極在化して固定され、且つ空気層と接している機能性超微粒子にハードコート層の薄膜が存在せず機能性超微粒子の一部がハードコート層から特に露出している透明機能性膜であることを特徴とする。

【0009】本発明の透明機能性フィルムは、前記した一番目及び二番目の各透明機能性膜が各々透明プラスチック基材フィルム上に形成されていることを特徴とする。

【0010】図1は、本発明の一番目の透明機能性フィ

ルムの断面を示す。その透明機能性フィルムは、透明プラスチック基材フィルム3上に塗布されたハードコート層4の表面から内部にかけて形成された機能性超微粒子層2を有している。図1に示すように、機能性超微粒子層2は、各機能性超微粒子5自身の結着力により、或いは機能性超微粒子5が完全に埋没されない程度の量のバインダー樹脂の結着力により相互に結着されて形成されており、機能性超微粒子層2の最表層がハードコート層用樹脂の薄膜が形成される程度にハードコート層4に埋没している。なお、この機能性超微粒子層2を有しているハードコート層4自体は、本発明の一番目の透明機能性膜である。

【0011】図2は、本発明の二番目の透明機能性フィルムの断面を示す。その透明機能性フィルムは、透明プラスチック基材フィルム3上に塗布されたハードコート層4の内部から表面にかけて形成された機能性超微粒子層2を有している。図2に示すように、機能性超微粒子層2は、各機能性超微粒子5自身の結着力により、或いは機能性超微粒子5が完全に埋没されない程度の量のバインダー樹脂の結着力により相互に結着されて形成されており、機能性超微粒子層2全体は、ハードコート層4に完全に埋没しておらず、機能性超微粒子5の一部がハードコート層4表面から露出しており、したがって、機能性超微粒子5の表面にはハードコート層用樹脂の薄膜が存在せず、直接、空気層と接触している。なお、その一部が露出した機能性超微粒子層2を有しているハードコート層4自体は、本発明の二番目の透明機能性膜である。

【0012】本発明の一番目及び二番目の透明機能性膜又は透明機能性フィルムは、上記したように機能性超微粒子が空気層との界面からハードコート層の内部にかけて極在化して固定されているので、機能性超微粒子を多量に使用することなく、少量で機能性超微粒子の性質を発現させやすい効果を有し、さらに、単にハードコート層上に機能性超微粒子を含む層を形成するよりも機能性超微粒子とハードコート層との密着性が良いという効果を有する。

【0013】透明機能性フィルムの製造方法：本発明の前記一番目及び二番目の透明機能性フィルムの、一番目の製造方法は、(1)離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、(2)一方、透明プラスチック基材フィルム上にハードコート層用樹脂組成物を塗工し、(3)前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤で希釈されている場合には溶剤乾燥した後、前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤を含有していない場合にはそのまま、前記工程で得られた離型フィルムの機能性超微粒子層側の面と、前記工程で得られた透明プラスチック基材フィルムのハードコート層用樹脂組成物側の面を圧着してラミネートして、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂組成物中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を



埋没させ、(4) 前記工程で得られたラミネート物をフルキュアーさせた後、離型フィルムを剥離して機能性超微粒子層を透明プラスチック基材フィルム側に転写することを特徴とする。

【0014】本発明の前記一番目及び二番目の透明機能性フィルムの、前記一番目の製造方法の変法は、(1) 離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、(2) 一方、透明プラスチック基材フィルム上にハードコート層用樹脂組成物を塗工し、(3) 前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤で希釈されている場合には溶剤乾燥した後に、前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤を含有していない場合にはそのまま、前記工程で得られた離型フィルムの機能性超微粒子層側の面と、前記工程で得られた透明プラスチック基材フィルムのハードコート層用樹脂組成物側の面を圧着してラミネートして、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂組成物中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、(4) 前記工程で得られたラミネート物をハーフキュアーさせた後、離型フィルムを剥離して機能性超微粒子層を前記透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5) ハーフ

キュアーされた前記ハードコート層上に他の機能性膜を形成し、(6) 次いで、フルキュアーさせることを特徴とする。

【0015】図3は、上記した本発明の一番目及び二番目の透明機能性フィルムのための一番目の製造方法のプロセス図である。図3(a)は離型フィルム1上に機能性超微粒子5のゾルを塗布して、機能性超微粒子層2を形成した状態である。(b)は透明プラスチック基材フィルム3上にハードコート層4を形成したものに、前記機能性超微粒子層2が形成された離型フィルム1を圧着しようとする状態である。さらに(c)は両者が圧着されている状態である。この圧着状態で、ハードコート層用樹脂を硬化させた後に、離型フィルム1を剥離している状態が(d)である。

【0016】前記(c)工程において、ハードコート層用樹脂をフルキュアーさせてもよいし(一番目の製造方法)、或いは前記(c)工程においてはハードコート層樹脂をハーフキュアーさせた状態として引き続いて前記(d)工程の離型フィルム1の剥離後にハードコート層樹脂をフルキュアーさせてもよい(一番目の製造方法の変法)。このようにハードコート層の硬化をハーフキュアーとフルキュアーに分けることは、例えば、ハーフキュアー後にさらにその上に層を設けるような場合に、ハードコート層とその上の層との密着性が増す利点がある。

【0017】本発明の一番目及び二番目の透明機能性フィルムの二番目の製造方法は、(1) 離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、(2) 該機能性超微粒子層上に、ハードコート層用樹脂組成物を機能性超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、機能性超微粒子層を

ハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、フルキュアーさせてハードコート層を形成し、(3) 該ハードコート層が形成された離型フィルムのハードコート層側を内側にし、接着剤層を介して、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、(4) 前記工程で得られたラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写することを特徴とする。

【0018】本発明の一番目の透明機能性フィルムの二番目の製造方法の変法は、(1) 離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、(2) 該機能性超微粒子層上に、ハードコート層用樹脂組成物を機能性超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、ハーフキュアーさせてハードコート層を形成し、(3) 該ハードコート層が形成された離型フィルムのハードコート層側を内側にし、接着剤層を介して、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、(4) 前記工程で得られたラミネート物から前記離型フィルムを剥離して前記ハードコート層を前記透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5) ハーフキュアーされた前記ハードコート層上に他の機能性膜を形成し、(6) 前記ハードコート層をフルキュアーさせることを特徴とする。

【0019】図4は、上記した本発明の一番目及び二番目の透明機能性フィルムのための二番目の製造方法のプロセス図である。図4(a)は離型フィルム1上に機能性超微粒子5のゾルを塗布して、機能性超微粒子層2を形成し、さらにその上にハードコート層用樹脂組成物を機能性超微粒子層2の膜厚以上の膜厚となるように塗工し、ハードコート層4を形成した状態である。この

(a)工程においてハードコート層4をフルキュアーさせてもよく、或いはハーフキュアーさせてもよい(変法)。(b)は前記(a)工程で得られたハードコート層4が形成された離型フィルム1を接着剤層6を介して透明プラスチック基材フィルム3とラミネートしようとする状態である。この接着剤層6の形成は、ハードコート層4に塗布して形成しても、或いは透明プラスチック基材フィルム3に塗布して形成してもよい。さらに(c)は両者が圧着されている状態である。この圧着状態で、離型フィルム1を剥離している状態が(d)である。

【0020】図4の(a)工程において、ハードコート層用樹脂を完全にハーフキュアーさせた場合には、前記(d)工程の離型フィルム1の剥離後にハードコート層樹脂をフルキュアーさせることができる。このようにハードコート層のキュアーをハーフキュアーとフルキュアーに分けることは、例えば、ハーフキュアー後にさらにその上に層を設けるような場合に、ハードコート層とその上の層との密着性が増す利点がある。



【0021】本発明の一番目及び二番目の透明機能性フィルム<sup>1</sup>の三番目の製造方法は、(1)離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、(2)該機能性超微粒子層上に、ハードコート層用樹脂組成物を機能性超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、(3)該ハードコート層用樹脂組成物が塗工された離型フィルム<sup>1</sup>の該ハードコート層用樹脂組成物の側を内側にして透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、フルキュアーさせてハードコート層を形成し、(4)前記工程で得られたラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写することを特徴とする。

【0022】本発明の一番目及び二番目の透明機能性フィルム<sup>1</sup>の三番目の製造方法の変法は、(1)離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成し、(2)該機能性超微粒子層上に、ハードコート層用樹脂組成物を機能性超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、機能性超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は機能性超微粒子層の一部を埋没させ、(3)該ハードコート層用樹脂組成物が塗工された離型フィルム<sup>1</sup>の該ハードコート層用樹脂組成物の側を内側にして透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、ハーフキュアーさせてハードコート層を形成し、(4)前記工程で得られたハーフキュアーラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5)ハーフキュアーされた前記ハードコート層上に他の機能性膜を形成し、(6)前記ハードコート層をフルキュアーさせることを特徴とする。

【0023】図5は、上記した本発明の一番目及び二番目の透明機能性フィルム<sup>1</sup>のための三番目の製造方法のプロセス図である。図5(a)は離型フィルム<sup>1</sup>上に機能性超微粒子5のゾルを塗布して、機能性超微粒子層2を形成し、さらにその上にハードコート層用樹脂組成物を機能性超微粒子層2の膜厚以上となるように塗工し、ハードコート層4を形成した状態である。この(a)工程においてハードコート層4はまだ、硬化処理をうけていない。(b)は前記(a)工程で得られた未硬化のハードコート層4が形成された離型フィルム<sup>1</sup>を透明プラスチック基材フィルム3とラミネートしようとするところの状態である。さらに(c)は両者が圧着されている状態である。この(c)の状態、硬化処理を行い、ハードコート層4をフルキュアー或いはハーフキュアーさせる。次いで、離型フィルム<sup>1</sup>を剥離している状態が(d)である。

【0024】前記(c)工程において、ハードコート層用樹脂組成物をフルキュアーさせてもよいし、或いは前記(c)工程においては、ハードコート層用樹脂組成物をハーフキュアーさせた状態とし、次いで前記(d)工程の離型フィルム<sup>1</sup>の剥離後にハードコート層4をフル

キュアーさせてもよい。このようにハードコート層4のキュアーをハーフキュアーとフルキュアーに分けることは、例えば、ハーフキュアー後にさらにその上に層を設けるような場合に、ハードコート層4とその上の層との密着性が増す利点がある。

【0025】上記の透明機能性フィルム<sup>1</sup>の各製造方法において、特に、機能性超微粒子層がハードコート層中に完全に埋没しておらず、機能性超微粒子層の一部がハードコート層から露出している透明機能性フィルム(本発明の二番目の透明機能性フィルム)を製造するためには、ハードコート層用樹脂の粘度、該樹脂の種類、該樹脂の表面張力、さらには、機能性超微粒子の粒径、該超微粒子の充填率、ハードコート層用樹脂と機能性超微粒子との濡れ性等を考慮することによって、本発明の二番目の機能性フィルムを製造することができる。

【0026】具体的には、ハードコート層用樹脂として粘度が高く、或いは塗工時に指触乾燥性(後述)を有するもの(指触乾燥状態のこと)を選択することにより、機能性超微粒子の一部が露出しやすい。又、その他、該樹脂の表面張力が低いものを選択するか、機能性超微粒子の粒径が小さく、充填率が高いものを選択することによってもよい。また、該樹脂と該超微粒子を選択するにあたり、濡れ性が悪いものを選択することによってもよい。

【0027】図6は、本発明の二番目の透明機能性フィルム<sup>1</sup>のための製造方法の一例を示すプロセス図である。図6(a)は離型フィルム<sup>1</sup>上に機能性超微粒子5のゾルを塗布して、機能性超微粒子層2を形成した状態である。(b)は透明プラスチック基材フィルム3上にハードコート層用樹脂組成物を塗布して、その塗膜が指触乾燥状態において、前記機能性超微粒子層2が形成された離型フィルム<sup>1</sup>を圧着しようとする状態であり、さらに(c)は圧着されている状態である。ハードコート層用樹脂組成物が指触乾燥状態の時に前記離型フィルム<sup>1</sup>を圧着しているので、離型フィルム<sup>1</sup>上の機能性超微粒子層2の全体は、ハードコート層4内に完全に埋没せず、機能性超微粒子層2の一部はハードコート層外に残ることになる。この圧着状態で電子線または紫外線等の電離放射線を照射して電離放射線硬化型樹脂を完全に硬化させた後に、離型フィルム<sup>1</sup>を剥離している状態が(d)である。

【0028】離型フィルム：一般的にシート上にシリコン、フッ素、アクリルメタクリンなど離型処理を施したもの、または、未処理のものが使用される。その表面は凹凸を有していてもよく、この場合、最終製品の表面に凹凸が形成されるので、得られる透明機能性フィルムに、反射防止効果又は防眩効果を付与することができる。

【0029】機能性超微粒子：前記機能性超微粒子層に使用される機能性超微粒子には、200nm以下の超微

粒子で、紫外線遮断性、導電性、帯電防止性、反射防止性等の機能を有するものが挙げられる。例えば、透明機能性フィルムに導電性又は帯電防止性を付与するには  $\text{SnO}_2$  や  $\text{ITO}$  等の超微粒子が使用され、反射防止性を付与するには  $\text{MgF}_2$  や  $\text{SiO}_2$  等の低屈折率超微粒子や  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  等の高屈折率超微粒子が使用される。

【0030】なお、前記高屈折率超微粒子を用いた反射防止膜の製造は、高屈折率超微粒子を含有する塗膜の上に、さらに、低屈折率の  $\text{MgF}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  等の無機質材料や金属材料で蒸着、スパッタリング、プラズマ CVD 等により薄膜を単層又は多層形成するか、或いは低屈折率の  $\text{MgF}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  等無機質材料や、金属材料等を含有させた低屈折率の樹脂組成物の塗膜を単層又は多層形成することにより反射防止膜とすることができる。

【0031】また、紫外線遮断性を付与するには  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  等の超微粒子が使用される。

【0032】これらの機能性超微粒子は、その表面がカップリング剤で疎水化処理されていてもよく、このような疎水化処理により機能性超微粒子表面への疎水性基の導入が行われるので、電離放射線硬化型樹脂に馴染みやすくなり、電離放射線硬化型樹脂との結合がより強固となる。このようなカップリング剤には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミナ系カップリング剤等が用いられる。そのカップリング剤の添加量は 0 (0 を含まず) ~ 30 重量部、望ましくは 0 (0 を含まず) ~ 10 重量部である。

【0033】また、機能性超微粒子が  $\text{MgF}_2$  のように表面が不活性な場合、予め  $\text{SiO}_2$  ゴルを添加し、機能性超微粒子の表面を  $\text{SiO}_2$  でコーティングした後、カップリング剤で処理してもよい。このような  $\text{SiO}_2$  の皮膜処理により、機能性超微粒子の表面に親水性基を多く導入させることができ、その後のカップリング剤での処理により疎水性基を確実に多く導入でき、したがって、機能性超微粒子が樹脂へさらに馴染みやすくなり結合性が増す。

【0034】離型フィルム上への機能性超微粒子層の形成方法：離型フィルム上への機能性超微粒子層の形成方法は、機能性超微粒子のゾル自体又は機能性超微粒子のゾルにバインダー樹脂を含有させたものを離型フィルム上に塗布して形成する。離型フィルム上に機能性超微粒子層を形成する場合には、バインダー樹脂を使用しなくても、機能性超微粒子自身の持つ結着作用により形成することができるが、その結着作用が弱いような場合には必要に応じて、バインダー樹脂を使用してもよい。そのバインダー樹脂の量は、機能性超微粒子がバインダー樹脂中に完全に埋没されない程度の量とすることが、機能性超微粒子の表面が露出された状態で機能性超微粒子相互が結着されるので、機能性を発現するのに、特に、反射防止膜に利用する場合に好ましい。

【0035】このようなバインダー樹脂には、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、電離放射線硬化型樹脂等の一般的なものが用いられるが、下層（電離放射線硬化型樹脂）との密着性を考慮すると電離放射線硬化型樹脂が望ましく、その電離放射線硬化型樹脂は溶剤乾燥半硬化型樹脂であることが望ましい。また、このようなバインダー樹脂に着色剤を混入することもできる。

【0036】透明プラスチック基材フィルム：透明機能性フィルムに適した透明プラスチック基材フィルムには、透明性のあるフィルムであればよく、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム等が使用できるが、特に、トリアセチルセルロースフィルム、及び一軸延伸ポリエステルが透明性に優れ、光学的に異方性が無い点で好適に用いられる。その厚みは、通常は  $8\mu\text{m}$  ~  $1000\mu\text{m}$  程度のものが好適に用いられる。

【0037】ハードコート層：ハードコート層に用いることのできるバインダー樹脂には、透明性のあるものであればどのような樹脂（例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂等）でも使用することができる。ハード性能を付与するためには、ハードコート層の厚みは  $0.5\mu\text{m}$  以上、好ましくは、 $3\mu\text{m}$  以上とすることにより、硬度を維持することができ、反射防止フィルムにハード性能を付与することができる。

【0038】なお、本発明において、「ハード性能を有する」或いは「ハードコート」とは、JIS K5400 で示される鉛筆硬度試験で、H 以上の硬度を示すものをいう。

【0039】また、ハードコート層の硬度をより向上させるために、ハードコート層に使用するバインダー樹脂には、反応硬化型樹脂、即ち、熱硬化型樹脂及び/又は電離放射線硬化型樹脂を使用することが好ましい。前記熱硬化型樹脂には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が使用され、これらの樹脂に必要に応じて、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤等を加えて使用する。

【0040】前記電離放射線硬化型樹脂には、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッ

ド樹脂、スピロアセタル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエチレン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ

(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用できる。

【0041】特に好適には、ポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物が用いられる。その理由は、ポリエステルアクリレートは塗膜が非常に硬くてハードコートを得るのに適しているが、ポリエステルアクリレート単独ではその塗膜は衝撃性が低く、脆くなるので、塗膜に耐衝撃性及び柔軟性を与えるためにポリウレタンアクリレートを併用する。ポリエステルアクリレート100重量部に対するポリウレタンアクリレートの配合割合は30重量部以下とする。この値を越えると塗膜が柔らかすぎてハード性がなくなってしまうからである。

【0042】さらに、上記の電離放射線硬化型樹脂組成物を紫外線硬化型樹脂組成物とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を混合するのが好ましい。

【0043】ハードコート層に、特に、屈曲性を付与するためには、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対し溶剤乾燥型樹脂を10重量部以上100重量部以下含ませてもよい。前記溶剤乾燥型樹脂には、主として熱可塑性樹脂が用いられる。電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種類は通常用いられるものが使用されるが、特に、電離放射線硬化型樹脂にポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物を使用した場合には、使用する溶剤乾燥型樹脂にはポリメタクリル酸メチルアクリレート又はポリメタクリル酸ブチルアクリレートが塗膜の硬度を高く保つことができる。しかも、この場合、主たる電離放射線硬化型樹脂と

の屈折率が近いので塗膜の透明性を損なわず、透明性、特に、低ヘイズ値、高透過率、また相溶性の点において有利である。

【0044】また、透明プラスチック基材フィルムとして、特にトリアセチルセルロース等のセルロース系樹脂を用いるときには、電離放射線硬化型樹脂に含ませる溶剤乾燥型樹脂には、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、エチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂が塗膜の密着性及び透明性の点で有利である。

【0045】その理由は、上記のセルロース系樹脂に溶媒としてトルエンを使用した場合、透明プラスチック基材フィルムであるトリアセチルセルロースの非溶解性の溶剤であるトルエンを用いるにもかかわらず、透明プラスチック基材フィルムにこの溶剤乾燥型樹脂を含む塗料の塗布を行っても、透明プラスチック基材フィルムと塗膜樹脂との密着性を良好にすることができ、しかもこのトルエンは、透明プラスチック基材フィルムであるトリアセチルセルロースを溶解しないので、透明プラスチック基材フィルムの表面は白化せず、透明性が保たれる利点があるからである。

【0046】ハードコート層にバインダー樹脂として電離放射線硬化型樹脂が使用される場合には、その硬化方法は通常の電離放射線硬化型樹脂の硬化方法、即ち、電子線または紫外線の照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000KeV、好ましくは100~300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0047】ハーフキュアー：本発明の透明機能性フィルムの製造方法において、ハーフキュアーとは、次の  
a. 電離放射線硬化型樹脂半架橋型ハーフキュアー、  
b. 電離放射線硬化型樹脂・熱硬化型樹脂(又は熱可塑性樹脂)ブレンド型ハーフキュアー、及びc. 溶剤乾燥型・ハーフキュア型複合ハーフキュアーが挙げられる。

【0048】a. 電離放射線硬化型樹脂半架橋型ハーフキュアー

通常の電離放射線硬化型樹脂を用いて塗布し、塗膜に紫外線又は電子線等の電離放射線の照射条件を調整して半架橋を行うことにより形成されるハーフキュアーの状態をいう。

【0049】b. 電離放射線硬化型樹脂・熱硬化型樹脂(又は熱可塑性樹脂)ブレンド型ハーフキュアー

電離放射線硬化型樹脂に、熱硬化型樹脂又は熱可塑性樹脂を混合して樹脂組成物を塗布し、熱硬化型樹脂を用い

た場合、塗膜に熱を加えることにより形成されるハーフキュアーの状態をいう。

【0050】c. 溶剤乾燥型・ハーフキュア型複合ハーフキュア

通常の電離放射線硬化型樹脂に溶剤を加えたものを塗布し、溶剤を乾燥させることによって形成される塗膜に、さらに電離放射線を照射してハーフキュアする状態をいう。このハーフキュアの状態は、特開平1-20249号公報に説明されている半硬化状態と同じである。

【0051】指触乾燥状態：本発明の二番目の透明機能性フィルムを製造するにあたっては、機能性超微粒子層の一部をハードコート層から露出させる必要がある。そのためには、塗工されたハードコート層用樹脂組成物の塗膜が指触乾燥状態のときにはその粘度が高いため、機能性超微粒子層を接触させることにより、機能性超微粒子層の全部がハードコート層内に完全に埋没せずに機能性超微粒子層の一部が露出ようになる。また、ハードコート層を指触乾燥状態とすることにより、このハードコート層と機能性超微粒子層の密着性がよくなるという利点がある。

【0052】このハードコート層用樹脂組成物の塗膜を指触乾燥状態とするためには、①指触乾燥性を有する電離放射線硬化型樹脂を使用する方法、及び②電離放射線硬化型樹脂に粘着性を有する樹脂を混入する方法が挙げられる。

【0053】上記の①指触乾燥性を有する電離放射線硬化型樹脂を使用する方法には、例えば、次の(イ)、

(ロ)に示す指触乾燥性を有する電離放射線硬化型樹脂を使用することができる。

【0054】(イ) ガラス転移温度が0～250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有する樹脂。

【0055】具体的には次に列挙した単量体を重合又は共重合させたものに対し、後述するa)～d)の方法によりラジカル共重合性不飽和基を導入した樹脂である。

【0056】水酸基を有する単量体：例えば、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等がある。

【0057】カルボキシル基を有する単量体：例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等がある。

【0058】エポキシ基を有する単量体：例えば、グリシジル(メタ)アクリレート等がある。

【0059】アジリジニル基を有する単量体：2-アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリル等がある。

【0060】アミノ基を有する単量体：(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメ

チルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等がある。

【0061】スルホン基を有する単量体：2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等がある。

【0062】イソシアネート基を有する単量体：2,4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの1モル対1モルの付加物などのジイソシアネートと活性水素を有するラジカル共重合体の付加物等がある。

【0063】さらに、共重合体のガラス転移温度を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために、上記に列挙した各単量体と次に示す化合物を共重合させることができる。このような共重合可能な単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、g t-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0064】上記の各単量体を重合、もしくは共重合させたものに対して、次のa)～d)の方法により、ラジカル重合性不飽和基を導入することによって、紫外線硬化型樹脂又は電子線硬化型樹脂等の電離放射線硬化型樹脂が得られる。

【0065】a) 水酸基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体などを縮合反応させる。

【0066】b) カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる。

【0067】c) エポキシ基、イソシアネート基又はアジリジニル基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体又はカルボキシル基を有する単量体を付加反応させる。

【0068】d) 水酸基又はカルボキシル基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、エポキシ基を有する単量体又はアジリジニル基を有する単量体又はジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体の1モル対1モルの付加物を付加反応させる。

【0069】上記反応を行うには、微量のハイドロキノンなどの重合禁止剤を加え、乾燥空気を送りながら行うことが望ましい。

【0070】(ロ) 融点が常温(20℃)～250℃であり、ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂。

【0071】具体的には、ステアリルアクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、トリアクリルイソシアネート、シクロヘキサンジオール(メタ)アクリレート、スピログリコールジアクリレート、スピログリコール(メタ)アクリレート等がある。

【0072】上記の②の電離放射線硬化型樹脂に粘着性を有する樹脂を混入する方法に使用される粘着性を有する樹脂は、電離放射線硬化型樹脂に粘性を付与するものである。一般的には、粘着剤と電離放射線硬化型樹脂との混合物から形成することができるが、電離放射線硬化型樹脂が未架橋状態で液状ではなく且つ粘着性を有していればそのまま使用することができる。特に、塗膜の硬度を高く保つためにはポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等の熱可塑性樹脂が、電離放射線硬化型樹脂への粘性の付与のために好適に使用できる。

【0073】その他、電離放射線硬化型樹脂への粘性付与に適した樹脂には、従来公知の粘着テープや粘着シールに使用されているものでもよく、例えば、ポリイソブレンゴム、ポリイソブチレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム等のゴム系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル/酢酸ビニル共重合系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩素化オレフィン系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等に適当な粘着付与剤、例えば、ロジン、ダンマル、重合ロジン、部分水添ロジン、エステルロジン、ポリテルペン系樹脂、テルペン変性体、石油系樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、フェノール系樹脂、クマロン-インデン系樹脂を適宜添加したもの、さらに必要に応じて軟化剤、充填剤、老化防止剤等を添加したものが挙げられる。

【0074】電離放射線硬化型樹脂に対する粘着性を有する樹脂の混合割合は、電離放射線硬化型樹脂が100重量部に対して、50重量部以下とすることが、塗膜を指触乾燥状態とする目的のためには好ましい。

【0075】反射防止フィルム及びその製造方法：本発明の反射防止フィルムには、機能性超微粒子として低屈折率超微粒子を使用したもの2種類と、機能性超微粒子として高屈折率超微粒子を使用したもの2種類、計4種類のものがある。

【0076】本発明の第一番目の反射防止フィルムは、空気層との界面からハードコート層の内部にかけて低屈折率超微粒子が極在化して固定されているハードコート層が、透明プラスチック基材フィルム上に固定され、前記ハードコート層の屈折率は、前記低屈折率超微粒子の屈折率よりも高く、かつ前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高いことを特徴とする。この反射防止フィルムは、図1に示される透明機能性フィルムにおいて、機能性超微粒子が低屈折率超微粒子である場合に相当する。

【0077】本発明の第二番目の反射防止フィルムは、空気層との界面からハードコート層の内部にかけて低屈折率超微粒子が極在化して固定され且つ該低屈折率超微粒子の一部が該ハードコート層の表面から露出してなるハードコート層が、透明プラスチック基材フィルム上に

固定され、前記ハードコート層の屈折率は、前記低屈折率超微粒子の屈折率よりも高く、かつ前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高いことを特徴とする。この反射防止フィルムは、図2に示される透明機能性フィルムにおいて、機能性超微粒子が低屈折率超微粒子である場合に相当する。

【0078】本発明の第三番目の反射防止フィルムは、ハードコート層の表面から内部にかけて高屈折率超微粒子が極在化して固定されているハードコート層が、該ハードコート層の裏面において透明プラスチック基材フィルム上に固定され、前記高屈折率超微粒子が極在化している前記ハードコート層の表面上に、さらに低屈折率層が形成されており、前記ハードコート層の屈折率は、前記高屈折率超微粒子の屈折率を越えない範囲で前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高いことを特徴とする。この反射防止フィルムは、図9に示される透明機能性フィルムにおいて、機能性超微粒子が高屈折率超微粒子である場合に相当する。

【0079】本発明の第四番目の反射防止フィルムは、ハードコート層の表面から内部にかけて高屈折率超微粒子が極在化して固定され且つ該高屈折率超微粒子の一部が該ハードコート層の表面から露出してなるハードコート層が、透明プラスチック基材フィルム上に固定され、前記高屈折率超微粒子が極在化し、且つ該高屈折率超微粒子の一部が該ハードコート層の表面から露出している方の前記ハードコート層の表面上に、さらに低屈折率層が形成されており、前記ハードコート層の屈折率は、前記高屈折率超微粒子の屈折率を越えない範囲で前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高いことを特徴とする。この反射防止フィルムは、図12に示される透明機能性フィルムにおいて、機能性超微粒子が高屈折率超微粒子である場合に相当する。

【0080】本発明の一番目の反射防止フィルムの製造方法は、前記した一番目の透明機能性フィルムを製造するための一番目の製造方法において、機能性超微粒子に低屈折率超微粒子を使用し、ハードコート層用樹脂組成物に前記低屈折率超微粒子の屈折率よりも高くかつ透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を使用した点に特徴を有する。

【0081】本発明の二番目の反射防止フィルムの製造方法は、前記した二番目の透明機能性フィルムの製造方法において、機能性超微粒子に低屈折率超微粒子を使用し、ハードコート層用樹脂組成物に前記低屈折率超微粒子の屈折率よりも高くかつ透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を使用した点に特徴を有する。

【0082】本発明の三番目の反射防止フィルムを製造するための一番目の製造方法は、(1)離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、(2)一方、透明プラ

10

20

30

40

50



スチック基材フィルム上に、前記高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を塗工し、(3) 前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤で希釈されている場合には溶剤乾燥した後に、前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤を含有していない場合にはそのまま、前記工程で得られた離型フィルムの高屈折率超微粒子層側の面と、前記工程で得られた透明プラスチック基材フィルムのハードコート層用樹脂組成物側の面を圧着してラミネートして、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂組成物中に埋没させるか又は高屈折率超微粒子層の一部を埋没させ、(4) 前記工程で得られたラミネート物をフルキュアーさせてハードコート層を形成した後、離型フィルムを剥離して高屈折率超微粒子層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5) 次いで、前記ハードコート層上に低屈折率層を形成することを特徴とする。

【0083】また、本発明の三番目の反射防止フィルムを製造するための一番目の製造方法の変法は、(1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、(2) 一方、透明プラスチック基材フィルム上に、前記高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を塗工し、(3) 前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤で希釈されている場合には溶剤乾燥した後に、前記ハードコート層用樹脂組成物が溶剤を含有していない場合にはそのまま、前記工程で得られた離型フィルムの高屈折率超微粒子層側の面と、前記工程で得られた透明プラスチック基材フィルムのハードコート層用樹脂組成物側の面を圧着してラミネートして、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂組成物中に埋没させるか又は高屈折率超微粒子層の一部を埋没させ、(4) 前記工程で得られたラミネート物をハーフキュアーさせてハードコート層を形成した後、離型フィルムを剥離して高屈折率超微粒子層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5) ハーフキュアーされた前記ハードコート層上に、低屈折率層を形成し、(6) 次いで、前記ハードコート層をフルキュアーさせることを特徴とする。

【0084】本発明の三番目の反射防止フィルムを製造するための二番目の製造方法は、(1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、(2) 該高屈折率超微粒子層上に、高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で後記する透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を高屈折率超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は高屈折率層超微粒子層の一部を埋没させ、フルキュアーさせてハードコート層を形成し、(3) 該ハードコート層が形成された離型フィルムのハードコート層

側を内側にし、接着剤層を介して、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、(4) 前記工程で得られたラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5) 次いで、前記ハードコート層上に低屈折率層を形成することを特徴とする。

【0085】また、本発明の三番目の反射防止フィルムを製造するための二番目の製造方法の変法は、(1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、(2) 該高屈折率超微粒子層上に、高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で後記する透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を高屈折率超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は高屈折率層超微粒子層の一部を埋没させ、ハーフキュアーさせてハードコート層を形成し、(3) 該ハードコート層が形成された離型フィルムのハードコート層側を内側にし、接着剤層を介して、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、(4) 前記工程で得られたラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5) ハーフキュアーされた前記ハードコート層上に低屈折率層を形成し、(6) 前記ハードコート層をフルキュアーさせることを特徴とする。

【0086】本発明の三番目の反射防止フィルムを製造するための三番目の製造方法は、(1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、(2) 該高屈折率超微粒子層上に、高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で後記する透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を高屈折率超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は高屈折率層超微粒子層の一部を埋没させ、

(3) 該ハードコート層用樹脂組成物が塗工された前記離型フィルムのハードコート層用樹脂組成物の側を内側にし、透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、フルキュアーさせてハードコート層を形成し、(4) 前記工程で得られたラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5) 次いで、前記ハードコート層上に低屈折率層を形成することを特徴とする。

【0087】また、本発明の三番目の反射防止フィルムを製造するための三番目の製造方法の変法は、(1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、(2) 該高屈折率超微粒子層上に、高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で後記する透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を高屈折率超微粒子層の膜厚以上となるように塗工して、高屈折率超微粒子層をハードコート層用樹脂中に埋没させるか又は高屈折率層超微粒子層の一部を埋



没させ、(3) 該ハードコート層用樹脂組成物が塗工された前記離型フィルム of ハードコート層用樹脂組成物の側を内側にして透明プラスチック基材フィルムとラミネートし、ハーフキュアさせてハードコート層を形成し、(4) 前記工程で得られたハーフキュアラミネート物から離型フィルムを剥離してハードコート層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5) ハーフキュアされた前記ハードコート層上に低屈折率層を形成し、(6) 前記ハードコート層をフルキュアさせることを特徴とする。

【0088】上記の反射防止フィルムの各製造方法において、特に、高屈折率超微粒子がハードコート層中に完全に埋没しておらず、高屈折率超微粒子の一部がハードコート層から露出している反射防止フィルム（本発明の四番目の反射防止フィルム）を製造するためには、ハードコート層用樹脂の粘度を上げ、該樹脂の種類を選択し、該樹脂の表面張力を大きいものを選択し、さらには、高屈折率超微粒子の粒径、該超微粒子の充填率、ハードコート層用樹脂と高屈折率超微粒子との濡れ性等を考慮することによって、製造することができる。

【0089】本発明の四番目の反射防止フィルムを製造するための製造方法の一例としては、(1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、(2) 一方、透明プラスチック基材フィルム上に、前記高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を塗工し、(3) 該ハードコート層用樹脂組成物の塗膜が指触乾燥状態のときに、前記工程で得られた離型フィルムの高屈折率超微粒子層側の面と、前記工程で得られた透明プラスチック基材フィルムの塗工側の面を圧着してラミネートして、高屈折率超微粒子層の一部をハードコート層用樹脂組成物中に埋没させ、

(4) 前記工程で得られたラミネート物をフルキュアさせてハードコート層を形成した後、離型フィルムを剥離して高屈折率超微粒子層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5) 次いで、前記ハードコート層から一部露出している前記高屈折率超微粒子層上に低屈折率層を形成する方法が挙げられる。

【0090】また、本発明の四番目の反射防止フィルムを製造するための別の製造方法の一例は、(1) 離型フィルム上に高屈折率超微粒子層を形成し、(2) 一方、透明プラスチック基材フィルム上に、前記高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で前記透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を持つハードコート層用樹脂組成物を塗工し、(3) 該ハードコート層用樹脂組成物の塗膜が指触乾燥状態のときに、前記工程で得られた離型フィルムの高屈折率超微粒子層側の面と、前記工程で得られた透明プラスチック基材フィルムの塗工側の面を圧着してラミネートして、高屈折率超微粒子層の一部をハードコート層用樹脂組成物中に埋没さ

せ、(4) 前記工程で得られたラミネート物をハーフキュアさせてハードコート層を形成した後、離型フィルムを剥離して高屈折率超微粒子層を透明プラスチック基材フィルム側に転写し、(5) 前記ハードコート層から一部露出している前記高屈折率超微粒子層上に低屈折率層を形成し、(6) 次いで、フルキュアさせる方法が挙げられる。

【0091】本発明の反射防止フィルムの製造方法において、ハードコート層上に低屈折率層を塗装或いは気相法によって形成する場合に、ハーフキュアされたハードコート層上に形成し、その後フルキュアを行うと、低屈折率層の密着性がよくなるという利点がある。なお、ハーフキュアについては、透明機能性フィルムにおいて説明したものと同様である。

【0092】反射防止フィルムにおける高屈折率超微粒子層：本発明の反射防止フィルムにおける高屈折率超微粒子層に使用される高屈折率超微粒子には、例えば、 $\text{ZnO}$ （屈折率 1.90）、 $\text{TiO}_2$ （屈折率 2.3～2.7）、 $\text{CeO}_2$ （屈折率 1.95）、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ （屈折率 1.71）、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ITO}$ （屈折率 1.95）、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ （屈折率 1.87）、 $\text{La}_2\text{O}_3$ （屈折率 1.95）、 $\text{ZrO}_2$ （屈折率 2.05）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （屈折率 1.63）等が挙げられる。これらの高屈折率超微粒子のうち、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  等を用いることにより、本発明の反射防止フィルムに UV 遮蔽効果がさらに付与されるので好ましい。また、アンチモンがドーパされた  $\text{SnO}_2$  或いは  $\text{ITO}$  を用いることにより、電子伝導性が向上し、帯電防止効果によるホコリの付着防止、或いは本発明の反射防止フィルムを CRT に用いた場合の電磁波シールド効果が得られるので好ましい。高屈折率超微粒子の粒径は、ハードコート層を透明とするためには 400nm 以下であることが好ましい。

【0093】反射防止フィルムにおける低屈折率超微粒子層：本発明の反射防止フィルムにおける低屈折率超微粒子層に使用される低屈折率超微粒子には、例えば、 $\text{LiF}$ （屈折率 1.4）、 $\text{MgF}_2$ （屈折率 1.4）、 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ （屈折率 1.4）、 $\text{AlF}_3$ （屈折率 1.4）、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ （氷晶石、屈折率 1.33）、 $\text{SiO}_x$ （ $x: 1.50 \leq x \leq 2.00$ ）（屈折率 1.35～1.48）等の無機材料が使用される。

【0094】反射防止フィルムにおける低屈折率層：本発明の反射防止フィルムにおいて、高屈折率超微粒子が極在化している方のハードコート層の表面上に、さらに低屈折率層が設けられている。この低屈折率層の屈折率は、ハードコート層及び高屈折率超微粒子層の屈折率よりも低い。この低屈折率層の屈折率  $n_L$  は、ハードコート層の屈折率  $n_H$  に比べて低い範囲のものであることは勿論であるが、下記の式 (1)

【0095】

## 【数 1】

$$n_L = \sqrt{n_H} \quad \text{式 (1)}$$

に近づく程、反射防止効果は向上するので、上記式 (1) の条件に近づけることが望ましい。

【0096】低屈折率層の形成に使用される低屈折率材料は上記条件を満足するものであればどのような材料でもよく、無機材料、有機材料が使用できる。

【0097】低屈折率無機材料としては、例えば、LiF (屈折率 1.4)、MgF<sub>2</sub> (屈折率 1.4)、3NaF・AlF<sub>3</sub> (屈折率 1.4)、AlF<sub>3</sub> (屈折率 1.4)、Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (氷晶石、屈折率 1.33)、SiO<sub>x</sub> (x: 1.50 ≤ x ≤ 2.00) (屈折率 1.35 ~ 1.48) 等の無機材料が使用される。

【0098】低屈折率無機材料で形成される膜は、硬度が高く、特にプラズマ CVD 法で、SiO<sub>x</sub> (x は 1.50 ≤ x ≤ 4.00、望ましくは 1.70 ≤ x ≤ 2.20) の膜を形成したものは硬度が良好であり、且つハードコート層との密着性に優れ、透明プラスチック基材フィルムの熱ダメージを他の気相法に比べて軽減できるので好ましい。

【0099】低屈折率有機材料には、フッ素原子の導入されたポリマー等の有機物がその屈折率が 1.45 以下と低い点から好ましい。溶剤が使用できる樹脂としてその取扱いが容易であることからポリフッ化ビニリデン

(屈折率 n = 1.40) が挙げられる。低屈折率の有機材料としてこのポリフッ化ビニリデンを用いた場合には、低屈折率層の屈折率はほぼ 1.40 程度となるが、さらに低屈折率層の屈折率を低くするためにはトリフルオロエチルアクリレート (屈折率 n = 1.32) のような低屈折率アクリレートを 10 重量部から 300 重量部、好ましくは 100 重量部から 200 重量部添加してもよい。

【0100】なお、このトリフルオロエチルアクリレートは単官能型であり、そのため低屈折率層の膜強度が十分ではないので、さらに多官能アクリレート、例えば、電離放射線硬化型樹脂であるジペンタエリスリトールへ\*

\*キシアクリレート (略号: DPCHA, 4 官能型) を添加することが望ましい。この DPCHA による膜強度は添加量が多いほど高いが、低屈折率層の屈折率を低くする観点からはその添加量は少ない方がよく、1 ~ 50 重量部、好ましくは 5 ~ 20 重量部添加することが推奨される。

【0101】低屈折率層の形成方法は、高屈折率のハードコート層上に、さらに低屈折率の無機質材料で蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマ CVD 等の気相法により皮膜を単層又は多層形成するか、或いは、低屈折率の無機質材料を含有させた低屈折率樹脂組成物又は低屈折率有機材料を塗布し単層又は多層の塗膜を形成して行うことができる。

【0102】特に、プラズマ CVD 法により形成した SiO<sub>x</sub> 膜は、通常の真空蒸着膜と比べて密度が高く、ガスバリアー性が高い。そのため、防湿性に優れ、本発明の反射防止フィルムを偏光素子にラミネートして使用する場合に、湿気に弱いとされている偏光素子の防湿機能を果たす利点がある。下記の表 1 にプラズマ CVD 法により形成した SiO<sub>x</sub> 膜の優位性を示す実験データを示す。防湿実験の対象としたフィルムには、トリアセチルセルロースフィルム (TAC と表示する)、トリアセチルセルロースフィルム上に膜厚 7 μm のハードコート樹脂の塗膜を形成したもの [HC (7 μm) / TAC と表示する]、トリアセチルセルロースフィルム上に膜厚 1 μm のフッ化ビニリデンの塗膜を形成したもの [K コート: フッ化ビニリデン (1 μm) / TAC と表示する]、トリアセチルセルロースフィルム上に膜厚 1000 Å の SiO<sub>x</sub> のプラズマ CVD 膜を形成したもの [SiO<sub>x</sub> (1000 Å) / TAC と表示する] を使用した。これらの各フィルムを湿度 90%、温度 40℃ で、JIS の防湿試験に従ってその 1 日当りの透湿度を測定した。

## 【0103】

【表 1】

層構成 (最上層が左側)	透湿度 (1 日当たり)
TAC	600g/m <sup>2</sup>
HC (7 μm) / TAC	300g/m <sup>2</sup>
K コート: フッ化ビニリデン (1 μm) / TAC	20g/m <sup>2</sup>
SiO <sub>x</sub> (1000 Å) / TAC	5g/m <sup>2</sup> 以下

上記表 1 によれば、SiO<sub>x</sub> (1000 Å) / TAC が透湿度が一番少なく、防湿性に優れていることが分かる。なお、K コート: フッ化ビニリデン (1 μm) / TAC は、防湿性はやや良いが、その塗膜が柔らかいこと

及び経時的に黄変するため光学材料として用いることは好ましくない。

【0104】さらにその偏光素子や、その他の層中に染料等が使用されている場合には、プラズマ CVD 膜はそ

これらの劣化を防止することができる。プラズマCVD法により形成したSiO<sub>x</sub>膜は、密度が高いことから、耐擦傷性の膜となる。

【0105】また、プラズマCVD法により形成したSiO<sub>x</sub>膜は通常の真空蒸着膜と比べて、SiO<sub>x</sub>膜のxの値の変更が比較的容易であり、さらに通常の真空蒸着膜のxがせいぜい2未満であるのに対して、プラズマCVD法により形成したSiO<sub>x</sub>膜は2を超えることが可能である。そのため、プラズマCVD法により形成したSiO<sub>x</sub>膜は、通常の真空蒸着膜よりも低屈折率とすることができ、得られた膜は透明性が高いという利点がある。また、プラズマCVD法により形成したSiO<sub>x</sub>膜は、通常の真空蒸着膜よりも基板との接着性に優れている。

【0106】反射防止フィルムにおけるハードコート層の屈折率：本発明の一番目と二番目の反射防止フィルムにおいては、ハードコート層の屈折率は、低屈折率超微粒子の屈折率よりも高く、かつ透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高くしているが、このような屈折率を持つ層構成とすることにより、反射防止効果を高め、ハードコート層と他の層との界面の反射を防ぐことができる。ハードコート層の屈折率を高める方法には、高屈折率を持つバインダー樹脂をハードコート層に使用するか、ハードコート層の屈折率より高い屈折率を持つ高屈折率超微粒子をハードコート層に添加するか、或いはこれらの方法を併用する。

【0107】前記高屈折率を持つバインダー樹脂には、①芳香環を含む樹脂、②F以外のハロゲン化元素、例えば、Br、I、Cl等を含む樹脂、③S、N、P等の原子を含む樹脂等があげられ、これらの少なくとも一つの条件を満足する樹脂が高屈折率となるために望ましい。

【0108】前記①の樹脂の例には、ポリスチレン等のスチロール系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルカルバゾール、ビスフェノールAのポリカーボネート等が挙げられる。前記②の樹脂の例には、ポリ塩化ビニル、ポリテトラブロモビスフェノールAグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0109】本発明の三番目と四番目の反射防止フィルムにおいては、高屈折率超微粒子層の存在しない部分のハードコート層自体の屈折率は、高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で、透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高くしているが、このような屈折率を持つ層構成とすることにより、反射防止効果を高め、ハードコート層と他の層との界面の反射を防ぐことができる。

【0110】他の層：本発明の反射防止フィルムには、上記に説明した各層の他に、各種機能性を付与するための層をさらに付加して設けることができる。例えば、透明プラスチック基材フィルムとの接着性を向上させる等の理由で、透明プラスチック基材フィルム上にプライマ

ー層や或いは接着剤層を設けたり、また、ハード性能向上のためにハードコート層を複数層設けてもよい。上記のように透明プラスチック基材フィルムとハードコート層の間に設けられるその他の層の屈折率は、透明プラスチック基材フィルムの屈折率とハードコート層の屈折率との中間の値とすることが好ましい。

【0111】他の層の形成方法は、上記のように透明プラスチック基材フィルム上に直接又は間接的に塗布して形成してもよく、また透明プラスチック基材フィルム上にハードコート層を転写により形成する場合には、予め転写フィルム上に形成したハードコート層上に、他の層を塗布して形成し、その後、透明プラスチック基材フィルムに転写してもよい。

【0112】本発明の反射防止フィルムの下面には、粘着剤が塗布されていてもよく、この反射防止フィルムは反射防止すべき対象物、例えば、偏光素子に貼着して用いることができる。

【0113】偏光板及び液晶表示装置：偏光素子に本発明の反射防止フィルムをラミネートすることによって、反射防止性の改善された偏光板とすることができる。この偏光素子には、よう素又は染料により染色し、延伸してなるポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルホルマールフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体系ケン化フィルム等を用いることができる。このラミネート処理にあたって接着性を増すため及び静電防止のために、前記反射防止フィルムの基材フィルムが例えば、トリアセチルセルロースフィルムである場合には、トリアセチルセルロースフィルムにケン化処理を行う。このケン化処理はトリアセチルセルロースフィルムにハードコートを施す前または後のどちらでもよい。

【0114】図13に本発明の反射防止フィルムが使用された偏光板の一例を示す。図中、12は本発明の反射防止フィルムであり、該反射防止フィルム12が偏光素子13上にラミネートされており、一方、偏光素子13の他面にはトリアセチルセルロースフィルム（略：TACフィルム）14がラミネートされている。また偏光素子13の両面に本発明の反射防止フィルム12がラミネートされてもよい。

【0115】図14に本発明の反射防止フィルムが使用された液晶表示装置の一例を示す。液晶表示素子15上に、図13に示した偏光板、即ち、TACフィルム／偏光素子／反射防止フィルムからなる層構成の偏光板がラミネートされており、また液晶表示素子15の他方の面には、TACフィルム／偏光素子／TACフィルムからなる層構成の偏光板がラミネートされている。なお、STN型の液晶表示装置には、液晶表示素子と偏光板との間に、位相差板が挿入される。

【0116】

【実施例】

【実施例 1】離型フィルム (MC-19 : 商品名、麗光製、表面にアクリル-メラミン処理が施されている) 上に、屈折率 1.4 の  $MgF_2$  ゾル (日産化学製) を膜厚 100 nm になるように塗工する。

【0117】一方、厚さ 80  $\mu m$  のトリアセチルセルロースフィルム上に、電子線硬化型樹脂 (EXG : 商品名、大日精化製) を膜厚 5  $\mu m$  / dry になるように塗工し、上記の離型フィルムと塗膜面相互を合わせて圧着ラミネートして、電子線を 4 Mrad、10 m / 分で照射して電子線硬化型樹脂を硬化させた後、離型フィルムを剥離した。得られた透明機能性フィルムは、全光線透過率が 95% (基材フィルムであるトリアセチルセルロースフィルム 92%) で、表面は爪スクラッチで傷つかなかった。この透明機能性フィルムは、反射防止フィルムとしての機能を有する。

【0118】本実施例 1 により得られた透明機能性フィルムは、図 1 に示されるものに相当する。

【0119】【実施例 2】前記実施例 1 で使用したものと同一離型フィルム上に屈折率 1.4 の  $MgF_2$  ゾル (日産化学製) とフッ素系アクリレート (大阪有機化学製) を 1 : 2 の混合比で混ぜたものを膜厚 100 nm になるように塗工する。

【0120】PET フィルム上に電子線硬化型樹脂 (信越化学製、X-12-2400) と屈折率 1.68 の  $Sb_2O_5$  (日産化学製) を 1 : 2 で配合したものを膜厚 5  $\mu m$  / dry になるように塗工し、上記離型フィルムをラミネートして、電子線を 4 Mrad、10 m / 分で照射して電子線硬化型樹脂を硬化した後、離型フィルムを剥離した。得られた透明機能性フィルムは、全光線透過率が 91% (基材フィルムである PET フィルム 87%) で、表面は爪スクラッチで傷つかなかった。この透明機能性フィルムは、反射防止フィルムとしての機能を有する。

【0121】図 7 は本実施例 2 により得られた透明機能性フィルムの断面を示し、その透明機能性フィルムは、透明プラスチック基材フィルム 3 上に塗布された電子線硬化型樹脂のハードコート層 4 の内部から表面にかけて形成された機能性超微粒子層 2 を有している。図 7 に示すように、機能性超微粒子層 2 は、各機能性超微粒子 5 自身の結着力及びバインダー樹脂 7 により結着されており、機能性超微粒子層 2 全体は電子線硬化型樹脂からなるハードコート層 4 に完全に埋没している。また、ハードコート層 4 内には、 $Sb_2O_5$  超微粒子 8 (屈折率 1.68) が混入されている。

【0122】【実施例 3】前記実施例 1 の離型フィルムとして、表面に微細な凹凸が形成されているマット PET (X-45 : 商品名、東レ製) を用いた以外は、前記実施例 1 と同じ条件で反射防止効果を有する透明機能性フィルムを製造した。

【0123】図 8 は本実施例 3 により得られた透明機能

性フィルムの断面を示し、その透明機能性フィルムは、透明プラスチック基材フィルム 3 上に塗布された電子線硬化型樹脂のハードコート層 4 の内部から表面にかけて形成された機能性超微粒子層 2 を有している。図 8 に示すように、機能性超微粒子層 2 の表面は、離型フィルムの表面と同一の微細な凹凸模様が賦形されている。

【0124】【実施例 4】前記実施例 2 の離型フィルムとして、表面に微細な凹凸が形成されているマット PET (X-45 : 商品名、東レ製) を用いた以外は、前記実施例 2 と同じ条件で反射防止効果を有する透明機能性フィルムを製造した。

【0125】【実施例 5】離型フィルム (MC-19 : 商品名、麗光製、表面にアクリル-メラミン処理が施されている) 上に屈折率 1.9 の  $ZnO$  超微粒子分散液を 72 nm になるように塗工した。一方、厚さ 80  $\mu m$  のトリアセチルセルロースフィルム (TAC フィルム) 上に電子線硬化型樹脂 (EXG : 商品名、大日精化製) を 5  $\mu m$  / dry となるように塗工した。両者の塗工面を合わせてラミネートし、電子線を 2 Mrad で照射し、樹脂を半硬化させた後、離型フィルムを剥離して  $ZnO$  超微粒子層を電子線硬化型樹脂に転写した。この転写された層上に、フッ素系アクリレート (ビスコート 8F : 商品名、大阪有機化学製) を 100 nm となるように塗工し、電子線を 3 Mrad 照射し、樹脂層を完全硬化して反射防止効果を有する透明機能性フィルムを得た。得られた透明機能性フィルムは、全光線透過率が 95% であった。

【0126】図 9 は本実施例 5 により得られた透明機能性フィルムの断面を示す。その透明機能性フィルムは、透明プラスチック基材フィルム 3 上に、電子線硬化型樹脂のハードコート層 4 の内部から表面にかけて高屈折率の機能性超微粒子 5 が極在化して固定され最表面が薄い電子線硬化型樹脂の膜によって完全に覆われて、機能性超微粒子層 2 を形成している。さらにこの膜上に低屈折率層 9 が形成されて、反射防止効果を有する透明機能性フィルムとなっている。

【0127】【実施例 6】離型フィルム (MC-19 : 商品名、麗光製、表面にアクリル-メラミン処理が施されている) 上に屈折率 1.9 の  $ZnO$  超微粒子分散液を 72 nm になるように塗工し、一方、厚さ 80  $\mu m$  のトリアセチルセルロースフィルム (TAC フィルム) 上に  $ZnO$  超微粒子分散液と電子線硬化型樹脂 (HN-5A : 商品名、三菱油化製) を重量比で 2 : 1 に混合した樹脂 (屈折率 1.65) を 5  $\mu m$  / dry となるように塗工した。両者をラミネートし、電子線を 2 Mrad で照射し、樹脂を半硬化させた後、離型フィルムを剥離して  $ZnO$  超微粒子層を超微粒子分散電子線硬化型樹脂に転写した。この転写された層上に、フッ素系アクリレート (ビスコート 8F : 商品名、大阪有機化学製) を 100 nm となるように塗工し、電子線を 3 Mrad 照射

し、樹脂層を完全硬化して反射防止効果を有する透明機能性フィルムを得た。得られた透明機能性フィルムは、全光線透過率が95%であった。

【0128】〔実施例7〕離型フィルム(MC-19:商品名、麗光製、表面にアクリルメタクリン処理が施されている)上に屈折率1.9のZnO超微粒子分散液を72nmになるように塗工し、その層上にZnO超微粒子分散液と電子線硬化型樹脂(HN-5A:商品名、三菱油化製)を重量比で2:1に混合した樹脂(屈折率1.65)を3 $\mu$ m/dryとなるように塗工した。このフィルムに電子線を10Mradで照射し、樹脂を完全に硬化させ、この層上にウレタン系接着剤(タケラック:商品名、武田薬品製)に硬化剤を6:1の配合で混合したものを塗工し、厚さ80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルムとラミネートした。

【0129】このフィルムを40℃で3日間エージングし、離型フィルムを剥離した後、この層上に、SiO<sub>2</sub>膜をプラズマ蒸着法で膜厚100nmで形成した。こうして得られた透明機能性フィルムは全光線透過率が95.1%であった。

【0130】〔実施例8〕離型フィルム(MC-19:商品名、麗光製、表面にアクリルメタクリン処理が施されている)上に屈折率1.9のZnO超微粒子分散液を72nmになるように塗工し、その層上にZnO超微粒子分散液と電子線硬化型樹脂(HN-5A:商品名、三菱油化製)を重量比で2:1に混合した樹脂(屈折率1.65)を3 $\mu$ m/dryとなるように塗工した。このフィルムに電子線を2Mradで照射し、樹脂をハーフキュアし、この層上にウレタン系接着剤(タケラック:商品名、武田薬品製)に硬化剤を6:1の配合で混合したものを塗工し、厚さ80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルムとラミネートした。

【0131】このフィルムを40℃で3日間エージングし、離型フィルムを剥離した後、この層上に、フッ素系アクリレート(ビスコート8F:商品名、大阪有機化学製)を100nmとなるように塗工し、電子線を3Mrad照射し、樹脂層を完全硬化して反射防止効果を有する透明機能性フィルムを得た。得られた透明機能性フィルムは、全光線透過率が95%であった。

【0132】〔実施例9〕離型フィルム(MC-19:商品名、麗光製、表面にアクリルメタクリン処理が施されている)上に屈折率1.9のZnO超微粒子分散液を72nmになるように塗工し、その層上に電子線硬化型樹脂(EXG:商品名、大日精化製)を5 $\mu$ m/dryとなるように塗工した。この樹脂面と厚さ80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルムをラミネートした後、電子線を5Mrad照射し、樹脂を完全に硬化した後、離型フィルムを剥離した。この層上にSiO<sub>2</sub>膜をプラズマ蒸着法で膜厚100nmで形成した。こうして得られた透明機能性フィルムは全光線透過率が95.1%であつ

た。

【0133】〔実施例10〕離型フィルム(MC-19:商品名、麗光製、表面にアクリルメタクリン処理が施されている)上に屈折率1.9のZnO超微粒子分散液を72nmになるように塗工し、その層上に電子線硬化型樹脂(EXG:商品名、大日精化製)を5 $\mu$ m/dryとなるように塗工した。この樹脂面と厚さ80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルムをラミネートした後、電子線を2Mrad照射し、樹脂をハーフキュアした後、離型フィルムを剥離した。この層上にフッ素系アクリレート(ビスコート8F、商品名、大阪有機化学製)を100nmとなるように塗工し、電子線を3Mrad照射し、樹脂層を完全に硬化して、反射防止効果を有する透明機能性フィルムを得た。得られた透明機能性フィルムは全光線透過率が95.3%であった。

【0134】〔実施例11〕離型フィルム(MC-19:商品名、麗光製、表面にアクリルメタクリン処理が施されている)上に、屈折率1.4のMgF<sub>2</sub>ゾル(日産化学製)を膜厚100nmになるように塗工した。

【0135】一方、厚さ100 $\mu$ mのPETフィルム上に、電子線硬化型粘着剤と電子線硬化型樹脂とのブレンド系樹脂を膜厚5 $\mu$ m/dryになるように塗工し、溶剤乾燥(100℃、30分)後、上記の離型フィルムと塗膜面相互を合わせて圧着ラミネートして、電子線を4Mrad、10m/分で照射して電子線硬化型のブレンド系樹脂を硬化させた後、離型フィルムを剥離した。得られた透明機能性フィルムは、全光線透過率が92%

(基材フィルムであるPETフィルム87%)で、表面は爪スクラッチで傷つかなかった。この透明機能性フィルムは、反射防止フィルムとしての機能を有する。

【0136】本実施例11により得られた透明機能性フィルムは、図2に示されるものに相当する。

【0137】〔実施例12〕前記実施例11で使用したものと同一離型フィルム上に屈折率1.4のMgF<sub>2</sub>ゾル(日産化学製)とフッ素系アクリレート(大阪有機化学製)を1:2の混合比で混ぜたものを膜厚100nmになるように塗工した。

【0138】PETフィルム上に電子線硬化型粘着剤と電子線硬化型樹脂とのブレンド樹脂と、屈折率1.68のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(日産化学製)を1:2で配合したものを膜厚5 $\mu$ m/dryになるように塗工し、このPETフィルムの塗工面に対し、上記離型フィルムを塗工側を内側にしてラミネートして、電子線を4Mrad、10m/分で照射して電子線硬化型ブレンド系樹脂を硬化した後、離型フィルムを剥離した。得られた透明機能性フィルムは全光線透過率が93%(基材フィルムであるPETフィルム87%)で、表面は爪スクラッチで傷つかなかった。この透明機能性フィルムは、反射防止フィルムとしての機能を有する。

【0139】図10は、本実施例12により得られた透

明機能性フィルムの断面を示し、その透明機能性フィルムは透明プラスチック基材フィルム3上に塗布された電子線硬化型粘着剤と電子線硬化型樹脂とのブレンド系樹脂のハードコート層4の内部から表面にかけて形成された機能性超微粒子層2を有している。図10に示すように、機能性超微粒子層2は、各機能性超微粒子5自身の結着力及びバインダー樹脂7により結着されており、機能性超微粒子層2全体は電子線硬化型ブレンド系樹脂からなるハードコート層4に完全に埋没しておらず、その表面が空気層と直接接している。また、ハードコート層4内には、 $Sb_2O_5$  超微粒子8（屈折率1.68）が混入されている。

【0140】〔実施例13〕離型フィルムとして、表面に微細な凹凸が形成されているマットPET（X-45：商品名、東レ製）を用いた以外は、前記実施例11と同じ条件で反射防止フィルムを製造した。

【0141】図11は、本実施例13により得られた透明機能性フィルムの断面を示し、その透明機能性フィルムは、透明プラスチック基材フィルム3上に塗布された電子線硬化型粘着剤と電子線硬化型樹脂とのブレンド系樹脂からなるハードコート層4の内部から表面にかけて形成された機能性超微粒子層2を有している。図11に示すように、機能性超微粒子層2の表面は離型フィルムの表面と同一の微細な凹凸模様が賦形されている。

【0142】〔実施例14〕前記実施例11で得られた透明機能性フィルムの表面に、フッ素系アクリレート（ビスコート8F：商品名、大阪有機化学製）を100nmとなるように塗工し、電子線を3Mrad照射し、樹脂層を完全硬化して反射防止効果を有する透明機能性フィルムを得た。得られた透明機能性フィルムは、全光線透過率が95%であった。

【0143】図12は本実施例14により得られた透明機能性フィルムの断面を示す。その透明機能性フィルムは、透明プラスチック基材フィルム3上に、塗布された電子線硬化型粘着剤と電子線硬化型樹脂とのブレンド系樹脂のハードコート層4の内部から表面にかけて形成された機能性超微粒子層2を有し、さらにこの機能性超微粒子層2上に低屈折率層9が形成されて、反射防止効果を有する透明機能性フィルムとなっている。

【0144】

【発明の効果】本発明の一番目及び二番目の透明機能性膜又は透明機能性フィルムは、機能性超微粒子が空気層との界面からハードコート層の内部にかけて極在化して固定されているので、単に塗膜に機能性超微粒子を混入したものとは違って、機能性超微粒子を多量に使用することなく、少量で機能性超微粒子の性質を発現させやすい効果を有する。さらに、単にハードコート層上に機能性超微粒子を含む層を形成するよりも機能性超微粒子とハードコート層との密着性が良いという効果を有する。また、機能性超微粒子として低屈折率超微粒子又は高屈

折率超微粒子を使用した本発明の反射防止フィルムも、前記透明機能性フィルムと同様な効果が奏される。

【0145】本発明の一番目と二番目の反射防止フィルムにおいては、ハードコート層の屈折率は、低屈折率超微粒子の屈折率よりも高く、かつ透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高くしているので、反射防止効果を高め、ハードコート層と他の層との界面の反射を防ぐことができる。

【0146】本発明の三番目と四番目の反射防止フィルムにおいては、高屈折率超微粒子層の存在しない部分のハードコート層自体の屈折率は、高屈折率超微粒子層の屈折率を越えない範囲で、透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高くしているので、反射防止効果を高め、ハードコート層と他の層との界面の反射を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一番目の透明機能性フィルムの断面を示す。

【図2】本発明の二番目の透明機能性フィルムの断面を示す。

【図3】本発明の一番目の透明機能性フィルムのための一番目の製造方法のプロセス図である。

【図4】本発明の一番目の透明機能性フィルムのための二番目の製造方法のプロセス図である。

【図5】本発明の一番目の透明機能性フィルムのための三番目の製造方法のプロセス図である。

【図6】本発明の二番目の透明機能性フィルムのための製造方法のプロセス図である。

【図7】実施例2により得られた透明機能性フィルムの断面を示す。

【図8】実施例3により得られた透明機能性フィルムの断面を示す。

【図9】本実施例5により得られた透明機能性フィルムの断面を示す。

【図10】実施例12により得られた透明機能性フィルムの断面を示す。

【図11】実施例13により得られた透明機能性フィルムの断面を示す。

【図12】実施例14により得られた透明機能性フィルムの断面を示す。

【図13】本発明の反射防止フィルムがラミネートされてなる偏光板の層構成を示す。

【図14】本発明の反射防止フィルムがラミネートされている偏光板を使用した液晶表示装置の層構成を示す。

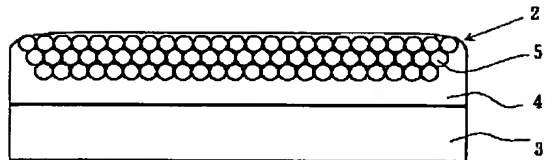
【符号の説明】

- 1 離型フィルム
- 2 機能性超微粒子層
- 3 透明プラスチック基材フィルム
- 4 ハードコート層
- 5 機能性超微粒子

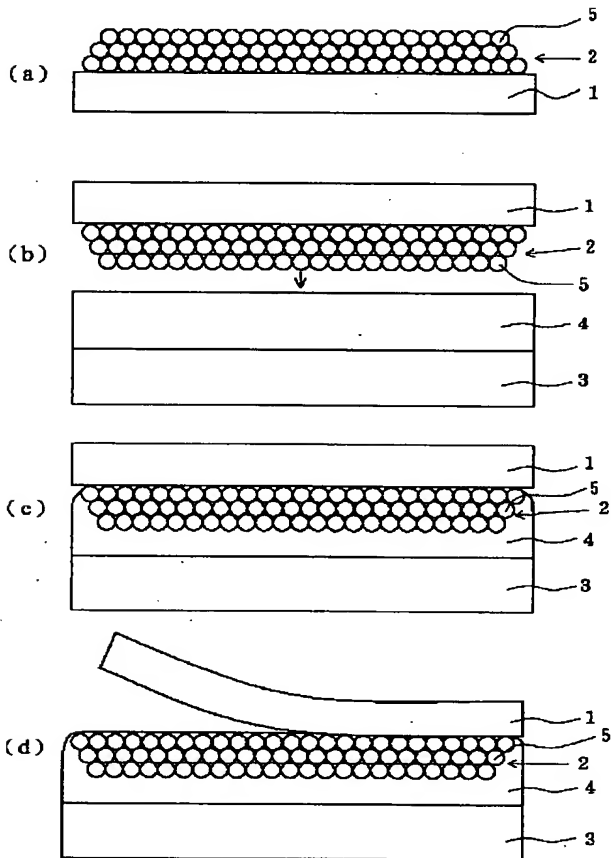


- 37
- 6 接着剤層  
7 バインダー樹脂  
8  $Sb_2O_5$  超微粒子  
9 低屈折率層  
10 高屈折率ハードコート層

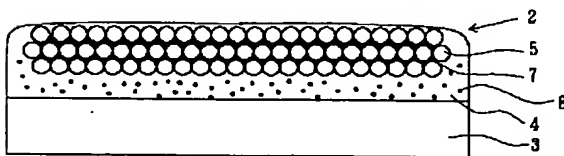
【図 1】



【図 3】

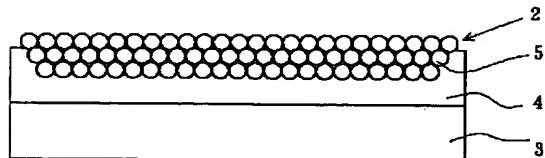


【図 7】

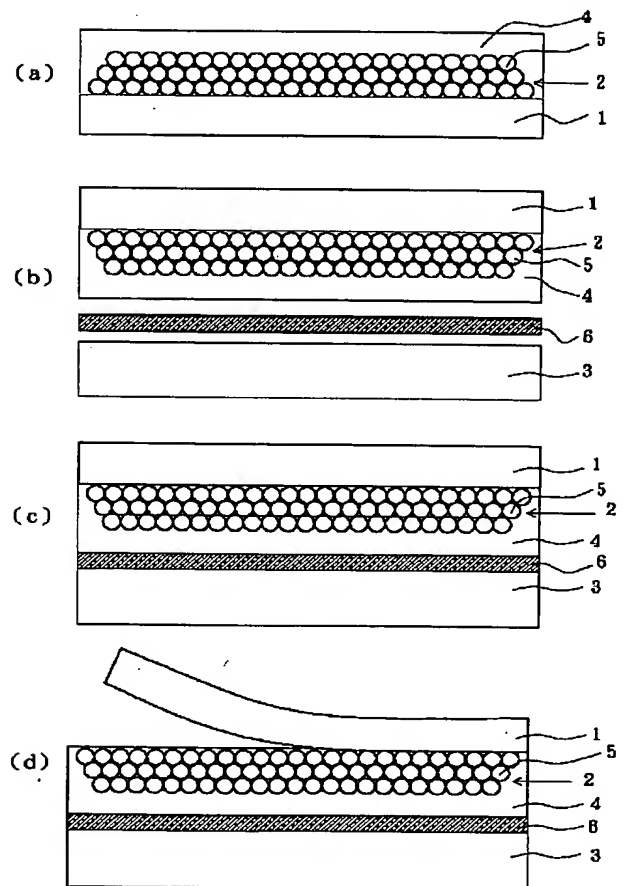


- 11 プライマー層  
12 反射防止フィルム  
13 偏光素子  
14 TACフィルム  
15 液晶表示装置

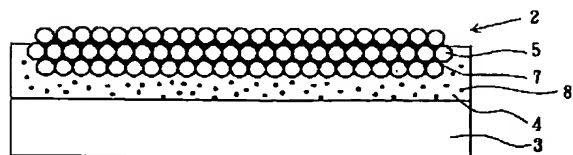
【図 2】



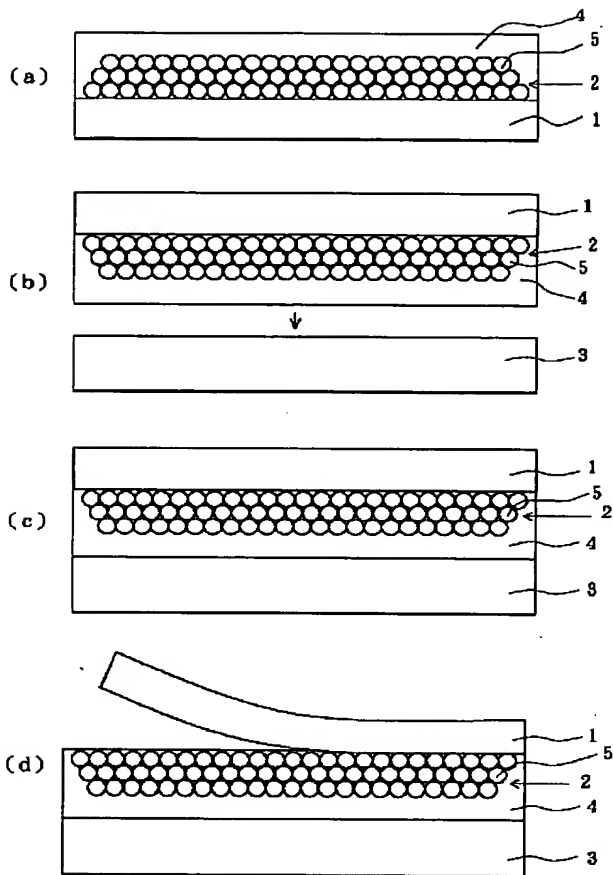
【図 4】



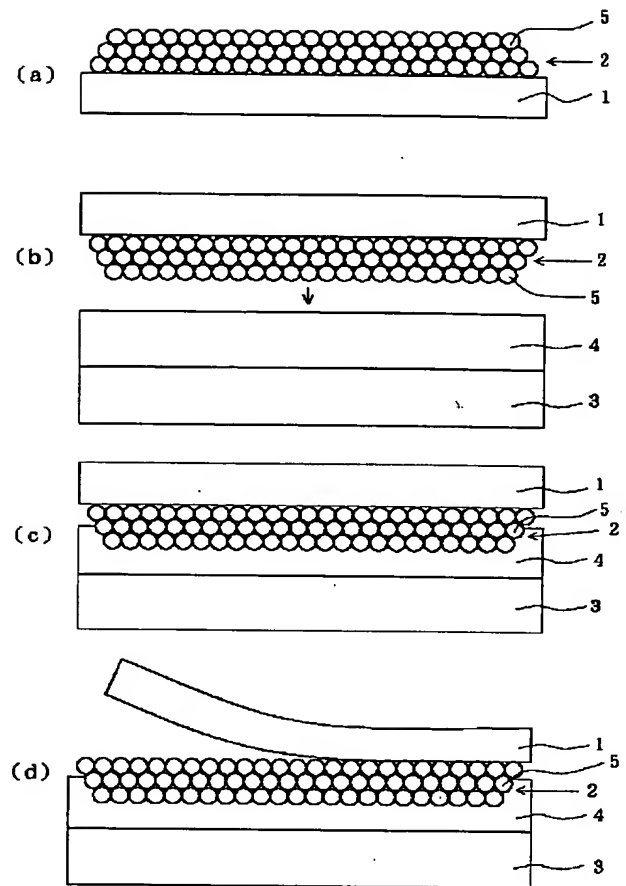
【図 10】



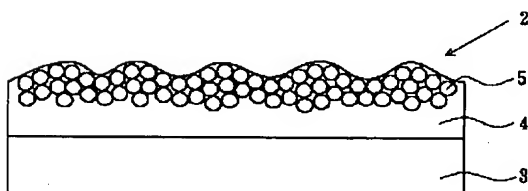
【図 5】



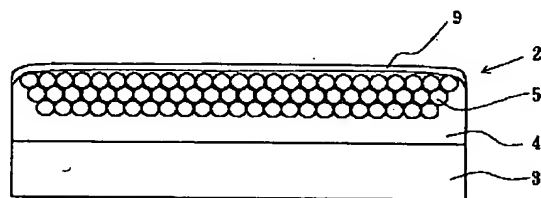
【図 6】



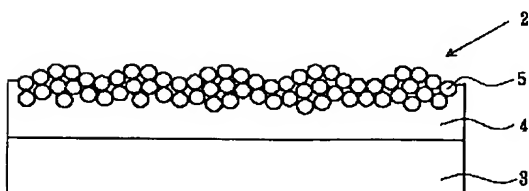
【図 8】



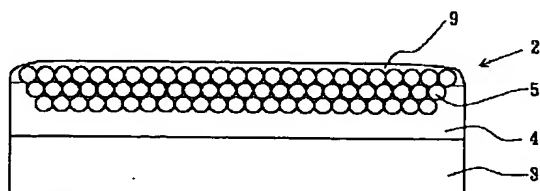
【図 9】



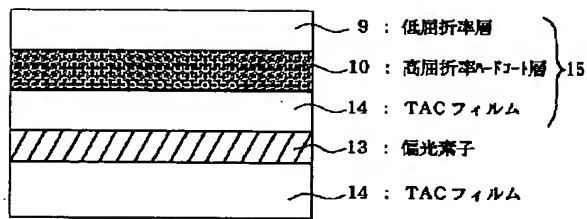
【図 11】



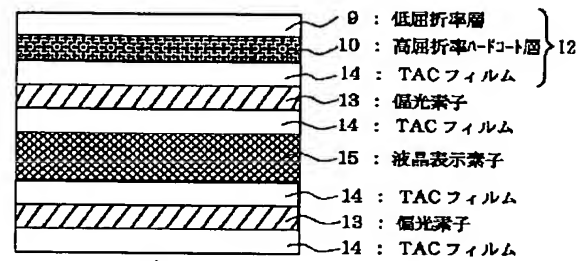
【図 12】



【図 1 3】



【図 1 4】



↑  
バックライト

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup> C 0 8 J 7/04	識別記号 庁内整理番号 A	F I	技術表示箇所
(72)発明者 吉原 俊夫 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内	(72)発明者 鈴木 裕子 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内		
(72)発明者 山下 夏子 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内	(72)発明者 岡 素裕 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内		